

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-192589

(P 2 0 0 1 - 1 9 2 5 8 9 A)

(43) 公開日 平成13年7月17日 (2001.7.17)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

識別記号

F I

データベース (参考)

C09D 11/00

C09D 11/00

4J039

C09C 1/48

C09C 1/48

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-1892 (P 2000-1892)

(22) 出願日 平成12年1月7日 (2000.1.7)

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 関根 朋子

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 長田 延崇

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(74) 代理人 100078994

弁理士 小松 秀岳 (外2名)

最終頁に続く

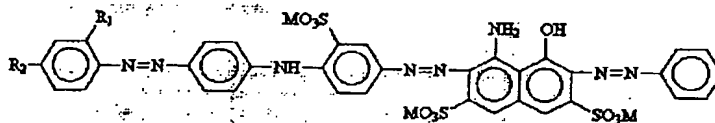
(54) 【発明の名称】 黒色水性インク

(57) 【要約】

【課題】 色調が優れ、さらに耐水性や耐光性がよく、滲みの少ない均質な画像が得られ、目詰まりなど信頼性に関する問題を生じ難い黒色水生インクを提供する。

【解決手段】 一般式 (A) で表わされる染料、および顔料濃度 0.005 重量% 顔料分散液の D 5 0 光源 2°

一般式 (A):



ただし、

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>: 水素、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシアルキル基、ハロゲン、カルボキシ基、ニトリル基、スルホン酸基、カルボモイル基、スルファモイル基、ア

視野、透過光路長 10 mm の測定条件下における透過光を積分球で集光して得られる全透過色の C I E 1 9 7 6 L\*a\*b\* 表色系色相角 H が 0 ~ 1 3 5 ° 及び 3 1 5 ~ 3 6 0 ° である顔料から選ばれた少なくとも一つ以上の顔料を含有する水性インク。

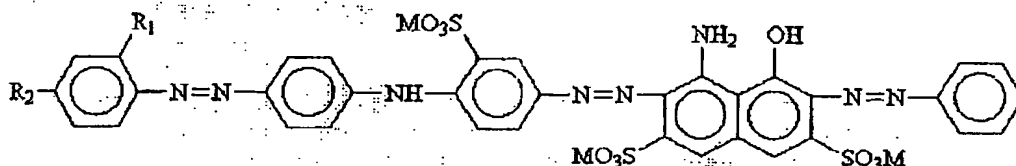
【化 1】

セチル基、アセチルアミノ基

M : 水素、アルカリ金属、第 4 級アンモニウム、第 4 級ホスホニウム、有機アミンのカチオン

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水、および一般式(A)で表わされる染料、および顔料濃度0.005重量%顔料分散液のD50光源2°視野、透過光路長10mmの測定条件下における透過光を積分球で集光して得られる全透過色のCIE一般式(A):



ただし、

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>:水素、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシアルキル基、ハロゲン、カルボキシル基、ニトリル基、スルホン酸基、カルボモイル基、スルファモイル基、アセチル基、アセチルアミノ基

M:水素、アルカリ金属、第4級アンモニウム、第4級ホスホニウム、有機アミンのカチオン

【請求項2】 D50光源2°視野、透過光路長10mmの測定条件下における顔料濃度0.005重量%顔料分散液の透過色のCIE1976L\*a\*b\*表色系色相角Hが0~135°及び315~360°である顔料がカーボンブラックまたは表面処理されたカーボンブラックである請求項1に記載の水性インク。

【請求項3】 インク組成物中の一般式(A)で表わされる染料とカーボンブラックの重量比が50:1~2:1の範囲にある請求項2に記載の水性インク。

【請求項4】 D50光源2°視野、透過光路長10mmの測定条件下における顔料濃度0.005重量%顔料分散液の透過色のCIE1976L\*a\*b\*表色系色相角Hが0~135°及び315~360°である顔料がC.I.ピグメントレッド22、53:1、48:1、104、C.I.ピグメントオレンジ5、13、16、38である請求項1に記載の水性インク。

【請求項5】 インク組成物中の一般式(A)で表わされる染料と顔料の重量比が200:1~20:1の範囲にある請求項4に記載の水性インク。

【請求項6】 顔料の平均粒子径が0.01~0.1μmであることを特徴とする請求項1記載の水性インク。

【請求項7】 水に一般式(A)で表わされる染料を溶解した染料溶液に、D50光源2°視野、透過光路長10mmの測定条件下における顔料濃度0.005重量%顔料分散液の透過色のCIE1976L\*a\*b\*表色系色相角Hが0~135°及び315~360°である顔料から選ばれた少なくとも一つ以上の顔料を分散することにより水性インクを製造することを特徴とする水性インク製造方法。

【請求項8】 水に一般式(A)で表わされる染料を溶解した染料溶液と、D50光源2°視野、透過光路長10mmの測定条件下における顔料濃度0.005重量%顔料分散液の透過色のCIE1976L\*a\*b\*表色系色相角Hが0~135°及び315~360°である顔料から選ばれた少なくとも一つ以上の顔料を水に分散した顔料分散液を混合した後、さらに再分散することにより水性インクを製造することを特徴とする水性インク製造方法。

E1976L\*a\*b\*表色系色相角Hが0~135°及び315~360°である顔料から選ばれた少なくとも一つ以上の顔料を含有することを特徴とする水性インク。

【化1】

0mmの測定条件下における顔料濃度0.005重量%顔料分散液の透過色のCIE1976L\*a\*b\*表色系色相角Hが0~135°及び315~360°である顔料から選ばれた少なくとも一つ以上の顔料を水に分散した顔料分散液を混合した後、さらに再分散することにより水性インクを製造することを特徴とする水性インク製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は印刷用、筆記用、記録計用、インクジェット記録用インク、特に色調に優れた鮮明な画像が形成できる黒色の水性インクに関するものである。

【0002】

【従来の技術】液体状のインクをノズルから吐出させて画像の記録を行なうインクジェット記録法は、普通紙への印字が可能なこと、カラー化への対応が容易なこと、駆動時の騒音、消費電力が低いことなどから、コンピューターで作成した文書や画像の出力用プリンターとして近年急速に普及しつつある。

【0003】最近ではインクジェット記録技術の進歩により、写真並みの高品質の画像が得られるようになってきており、それに伴って印刷画像の色調向上や色の再現性が求められるため、色調を改善したインクの開発が盛んに行われている。そのような研究の中でも黒色の水性インクに関する発明は数多くあり、例えば、特開平05-246977、特開平06-041460、特開平06-340820等に開示されている。しかしながら、これらの黒色インクは、オフィスで通常用いられている普通紙に印字を行うと、充分な色調や画像濃度が得られなかったり、画像が滲む、耐光性が悪いなどの問題があった。

【0004】従ってこのような従来のインクに比べ、普通紙においてもさらに色調の優れた品質の高い画像を形成できる黒色インクの開発が望まれている。

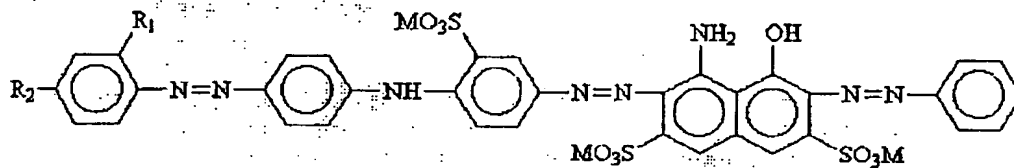
【0005】黒インクの色調を改善するには、黒染料にその補色となる染料を配合するという方法があり、この例としては、特開平07-102199、特開平09-255

906がある。しかしこれらの水性インクでは、二種類以上の染料を混合することにより、吐出時の目詰まりや耐水性、耐光性の低下といった問題を生じることがある。また現在のところこれらの問題をすべて解決するような黒色水性インクは得られていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような従来用いられてきた黒色水性インクの欠点を解消することのできる、新しいインク組成物を提供することを目的とするものである。すなわち、従来に比較して色調が

一般式(A):



【0009】ただし、

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>:水素、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシアルキル基、ハロゲン、カルボキシル基、ニトリル基、スルホン酸基、カルボモイル基、スルファモイル基、アセチル基、アセチルアミノ基

M :水素、アルカリ金属、第4級アンモニウム、第4級ホスホニウム、有機アミンのカチオン

【0010】そこで本発明者等はこの一般式(A)で示される染料の補色着色剤を種々検討した結果、D50光源2°視野、透過光路長10mmの測定条件下における顔料濃度0.005重量%顔料分散液の透過光を積分球で集光して得られる全透過色のCIE1976L\*a\*b\*表色系色相角Hが0~135°及び315~360°である顔料、特にカーボンブラックまたはC.I.ピグメントレッド22、53:1、48:1、104、C.I.ピグメントオレンジ5、13、16、38等を補色剤として用いることにより、一般式(A)で示される染料を用いた場合に理想的な黒色調を有し、優れた耐水、耐光性を持ち、かつ目詰まりを起こす心配のない黒色水性インクが得られることを見出した。

【0011】CIE1976L\*a\*b\*表色系色相角Hは、a\*b\*を用いると、

$a^* \geq 0, b^* \geq 0$ の時、 $H = \tan^{-1}(b^*/a^*)$

$a^* \geq 0$ の時、 $H = 180^\circ + \tan^{-1}(b^*/a^*)$

$a^* \leq 0, b^* \geq 0$ の時、 $H = 360^\circ + \tan^{-1}(b^*/a^*)$

と表わされる。色相角Hが0~135°及び315~360°というのは赤、橙、黄色に相当する範囲である。

【0012】本発明のインクにおいて、一般式(A)の染料とカーボンブラックの混合比は50:1~2:1が好ましい。カーボンブラックの含有量がこの範囲よりも多い

優れ、さらに耐水性や耐光性がよく滲みの少ない均質な画像が得られ、目詰まりなど信頼性に関する問題を生じ難い黒色水性インクを提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】下記一般式(A)で示される染料は、単独で耐候性および溶解性が優れているが、黒色調に難点がある。

【0008】

【化2】

と、良好な黒色調が得られず、染料と顔料の分離、色材の凝集体生成による目詰まりや保存安定性などの信頼性に問題を生じる可能性がある。また、この範囲よりも少ない場合には、十分な色調補正効果が得られず、耐水性、耐光性などが劣る可能性がある。さらに好ましくは(A)の染料とカーボンブラックの混合比は30:1~5:1の範囲が理想的である。

【0013】本発明のインクにおいて使用されるその他の顔料は、C.I.ピグメントレッド22、53:1、48:1、104、C.I.ピグメントオレンジ5、13、16、38等である。これらは顔料濃度0.005重量%顔料分散液の透過色の色相角Hが約30~60°の色調を持つ顔料である。これらの顔料は単独でも混合して使用してもよい。また、本発明ではこれ以外にもCIE1976L\*a\*b\*表色系色相角Hが0~135°及び315~360°の顔料を用いることが出来る。

【0014】本発明に使用されるこのような顔料の平均粒子径は0.01~0.1μmであることが望ましい。これよりも大きいと吐出時の目詰まりや保存安定性など信頼性に問題を生じることがあり、小さい場合には耐水性、耐光性など顔料の長所である諸性質が発揮されない場合がある。

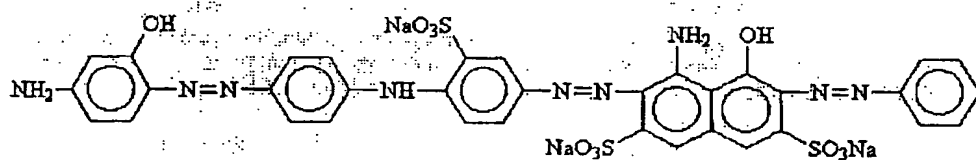
【0015】これら顔料の分散には、ボールミル、サンドミル、ローミル、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、高圧ホモジナイザーなどの各種分散装置を用いることが出来る。

【0016】一般式(A)で表わされる染料の具体例を以下に列挙する。

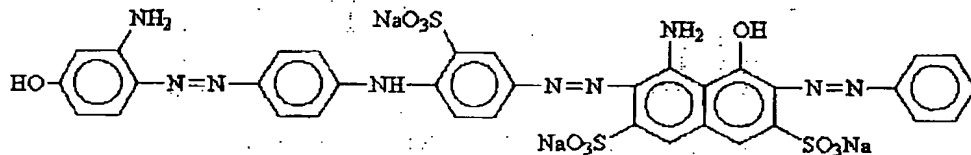
【0017】

【化3】

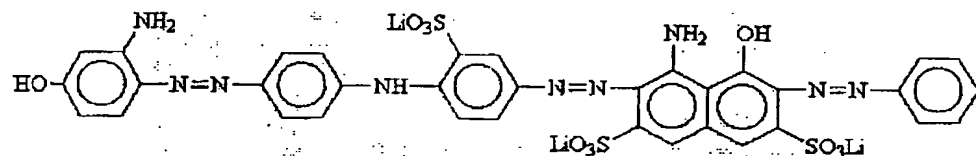
【化合物(A)-1】



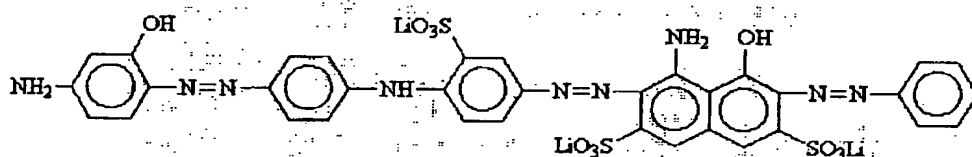
【化合物(A)-2】



【化合物(A)-3】



【化合物(A)-4】



【0018】上記一般式(A)式で表わされる染料とカーボンブラックまたはCIE1976L\*a\*b\*表色系色相角Hが0~135°及び315~360°の顔料を合計した含有量は、湿潤剤、水等溶媒成分の種類、記録液に要求される特性等に依存するが、一般には記録液の全量に対して0.5~30重量%好ましくは3~10重量%の範囲とされる。

【0019】本発明ではインクジェットプリンタのノズル部での目詰りを防ぐため湿潤剤として、あるいはインク成分の溶解安定剤として、種々の水溶性有機溶媒を用いることができる。例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセロールなどの多価アルコール類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどの多価アルコールアルキルエーテル類、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテルなどの多価アルコールアリールエ

ーテル類、N-メチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、ε-カプロラクタム、γ-ブチロラクトンなどの含窒素複素環化合物、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミドなどのアミド類、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミンなどのアミン類、ジメチルスルホキシド、スルホラン、チオジエタノールなどの含硫黄化合物類、プロピレンカーボネート、炭酸エチレンなどが、単独あるいは複数混合して用いられる。これら水溶性有機溶媒のインク中の含有量は好ましくは、1~40重量%、より好ましくは5~20重量%である。

【0020】また、表面張力の調整のために、種々の浸透剤を用いることができる。具体的には、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールクロロフェニルエーテルなどの多価アルコールのアルキル及びアリールエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、炭素鎖が5~7の分岐した

アルキル鎖を有するジアルキルスルホ琥珀酸等のアニオン系界面活性剤、アセチレングリコール系、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系等の非イオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、エタノール、2-プロパノールなどの低級アルコール類などが、単独あるいは複数混合して用いられる。これら浸透剤のインク中の含有量は、好ましくは0.5～5重量%、より好ましくは0.5～2重量%である。

【0021】顔料分散剤としては親水性高分子として、天然系ではアラビアガム、トラガンガム、グーアガム、カラヤガム、ローカストビーンガム、アラビノガラクトン、ペクチン、クインシードデンプン等の植物性高分子、アルギン酸、カラギーナン、寒天等の海藻系高分子、ゼラチン、カゼイン、アルブミン、コラーゲン等の動物系高分子、キサンテンガム、デキストラン等の微生物系高分子、半合成系ではメチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース等の繊維素系高分子、デンプングリコール酸ナトリウム、デンプンリン酸エステルナトリウム等のデンプン系高分子、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル等の海藻系高分子、純合成系ではポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル等のビニル系高分子、非架橋ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸及びそのアルカリ金属塩、水溶性スチレンアクリル樹脂等のアクリル系樹脂、水溶性スチレンマレイン酸樹脂、水溶性ビニルナフタレンアクリル樹脂、水溶性ビニルナフタレンマレイン酸樹脂、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、 $\beta$ -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のアルカリ金属塩、四級アンモニウムやアミノ基等のカチオン性官能基の塩を側鎖に有する高分子化合物、セラック等の天然高分子化合物などが挙げられる。

【0022】さらに本発明のインクには上記染料、溶剤の他に従来知られている添加剤、例えば防腐防黴剤、pH調

カーボンブラック（プラズマにて表面親水化処理を施したもの）	10.0%
スチレンアクリル酸共重合体	5.0%
イオン交換水	残量

【0028】（インク組成物）次に下記処方の組成物の顔料分散液を除いた成分を攪拌溶解した染料溶液を作製し、この染料溶液に顔料分散液を混合し、溶液をpHが8.5になるように水酸化リチウムで調整した。この溶液を

具体例（A-1）の染料	3.5%
ジエチレングリコール	10.0%
N-メチル-2-ピロリドン	5.0%
デヒドロ酢酸ナトリウム	0.2%
顔料分散液1	0.5%
イオン交換水	残量

【0030】下記の組成よりなる材料を用いる以外は実施例 1と同様にして実施例2～3および比較例1のインクを

整剤、キレート試薬、防錆剤や、その他目的に応じて紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、水溶性高分子化合物、染料溶解剤などを添加することができる。

【0023】本発明のインクは一般式（A）で表わされる染料、その他の添加剤を溶解した染料溶液に、顔料濃度0.005重量%顔料分散液の色相角Hが0～135°及び315～360°である顔料から選ばれた少なくとも一つ以上の顔料を分散することにより作製することが出来る。

【0024】また、本発明のインクは水に色相角Hが0～135°及び315～360°の顔料から選ばれた少なくとも一つ以上の顔料を分散した顔料分散液と水に一般式（A）で表わされる染料、その他の添加剤を水に溶解した染料溶液とを別々に調製し、それらの着色剤溶液を混合した後、再度この溶液を分散することにより製造してもよい。

【0025】一般的に、インクに分子構造や粒子形状などの異なる染料や顔料を同時に添加すると、着色剤粒子の分散状態が不安定となり凝集しやすくなる。このため、着色剤を複数添加する場合には、着色剤、分散剤、添加剤を注意深く選定しなければならない。また、インク作製時にも、顔料分散液に染料や各種添加剤を後から加えると、顔料の分散状態が不安定となり、凝集・分離などの不都合を起こすことがある。本発明のように、あらかじめ染料や添加剤を溶解した溶液に顔料を分散したり、顔料分散液と染料溶液を混合した後さらに再分散を行なうと、前述した顔料の凝集や分離が起こり難くインク吐出時の目詰まりや保存安定性の低下を防ぐことが出来る。

【0026】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施例および比較例を示す。%はすべて重量%である。

【0027】実施例1

（顔料分散液1）下記処方の組成物をホモジナイザーを用いて粗分散を行ない、次にナノマイザーを用いて平均粒子径を0.1 $\mu$ m以下に分散し顔料分散液1を作製した。

ナノマイザーで分散し0.8 $\mu$ mのテフロンフィルターでろ過し、インクを作製した。

【0029】

作製した。

## 【0031】

## 実施例 2

(顔料分散液 2)

カーボンブラック (プラズマにて表面親水化処理を施したもの) 10.0%

スチレンメタクリル酸共重合体 5.0%

イオン交換水 残量

(インク組成物)

具体例 (A-2) の染料 3.5%

エチレングリコール 15.0%

トリエチレングリコールモノメチルエーテル 5.0%

デヒドロ酢酸ナトリウム 0.2%

顔料分散液 2 0.5%

水 残量

## 【0032】

## 実施例 3

(顔料分散液 3)

C. I. ピグメントレッド 53 : 1 10.0%

ポリオキシエチレンポリオキシエチレンブロック共重合体 4.5%

イオン交換水 残量

(インク組成物)

具体例 (A-3) の染料 4.0%

ジエチレングリコール 20.0%

1,3-ジメチルイミダゾリジノン 5.0%

2,4-ジメチル-6-アセトキシ-m-ジオキサン 0.3%

顔料分散液 0.04%

水 残量

## 【0033】

## 比較例 1

(インク組成物)

具体例 (A-1) の染料 3.0%

ジエチレングリコール 15.0%

N-メチル-2-ピロリドン 15.0%

デヒドロ酢酸ナトリウム 0.2%

顔料分散液 1 8.5%

水 残量

## 【0034】 実施例 4

先ず、下記処方のカーボンブラックと分散剤以外の組成物を攪拌溶解して染料溶液を作製した。次にこの染料溶液中にカーボンブラックと分散剤を加え、ホモジナイザ

0.1  $\mu\text{m}$ 以下に分散した。さらにこの溶液を pH が 8.5 になるように水酸化リチウムで調整した後、0.8  $\mu\text{m}$  のテフロンフィルターでろ過し、インクを作製した。

ーで粗分散した後、ナノマイザーを用いて平均粒子径を

## 【0035】

カーボンブラック (プラズマにて表面親水化処理を施したもの) 0.5%

スチレンアクリル酸共重合体 0.25%

具体例 (A-1) の染料 3.5%

ジエチレングリコール 20.0%

グリセリン 5.0%

2,4-ジメチル-6-アセトキシ-m-ジオキサン 0.3%

水 残量

【0036】 下記の組成よりなる材料を用いる以外は実施例

## 【0037】

4 と同様にして実施例 5 ~ 6 のインクを作製した。

11

12

## 実施例 5

C. I. ピグメントオレンジ 13	0.05%
スチレンメタクリル酸共重合体	0.025%
具体例 (A-2) の染料	5.5%
ジエチレングリコール	15.0%
グリセリン	5.0%
N-メチル-2-ピロリドン	3.0%
デヒドロ酢酸ナトリウム	0.2%
水	残量

【0038】

10

## 実施例 6

C. I. ピグメントオレンジ 104	0.02%
C. I. ピグメントオレンジ 13	0.05%
スチレン $\alpha$ -スチレンメタクリル酸共重合体	0.02%
具体例 (A-4) の染料	3.5%
ジエチレングリコール	20.0%
グリセリン	5.0%
2,4-ジメチル-6-アセトキシ-m-ジオキサン	0.3%
水	残量

【0039】 下記処方組成物を攪拌溶解し、さらにこの溶 20 2~3 のインクを作製した。  
液を pH が 8.5 になるように水酸化リチウムで調整した  
後、0.8  $\mu$ m のテフロンフィルターでろ過し、比較例

【0040】

## 比較例 2

C. I. フードブラック 2	3.0%
ジエチレングリコール	20.0%
グリセリン	5.0%
2,4-ジメチル-6-アセトキシ-m-ジオキサン	0.3%
水	残量

【0041】

## 比較例 3

具体例 (A-2) の染料	3.0%
C. I. ダイレクトレッド 9	1.0%
ポリエチレングリコール 200	15.0%
トリエチレングリコールモノメチルエーテル	5.0%
デヒドロ酢酸ナトリウム	0.2%
水	残量

【0042】 [評価] 前記実施例 1~7 および比較例 1~3  
について、下記の試験を行なった。

## 1) 画像の色調

インクジェットプリンター (リコー製インクジェットプ  
リンター、イプシオジェット 300) に各インクを充填  
し、市販普通紙に印字を行なった。

【0043】 印字した画像サンプルの反射スペクトルを X-Ri  
te 社製反射型カラー分光測色濃度計で測定し、色調を調  
べた。

【0044】 その結果、色調が

【数1】

$$\sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \times 3$$

となるものについて○印で表に示した。

[ $a^*$ 、 $b^*$ は CIE 1976 L\* $a^*$  $b^*$ 表色系の ( $a^*$ 、  
 $b^*$ ) 色度座標]

## 【0045】 2) 画像の耐光性

1) で得た画像サンプルをフェードメーター (カーボン  
・アーク灯、63°C) に 3 時間かけ、光照射前後の画像濃  
度を X-Rite 社製反射型カラー分光測色濃度計で測定し、  
下記式により耐光性 (褪色率) を求めた。

褪色率 (%) = [1 - (光照射後の画像濃度 / 光照射  
前の画像濃度)]  $\times$  100

## 【0046】 3) 画像の耐水性

1) で得た画像サンプルを 30°C の水に 1 分間浸漬し、  
浸漬前後の画像濃度を X-Rite 社製反射型カラー分光測色  
濃度計で測定し、2) 項の式と同様の式により耐水性

50 (褪色率%) を求めた。

## 【0047】4) 保存性

インクをポリエチレン製の容器に入れ、 $-20^{\circ}\text{C}$ 、 $4^{\circ}\text{C}$ 、 $20^{\circ}\text{C}$ 、 $50^{\circ}\text{C}$ 、 $70^{\circ}\text{C}$ 、それぞれの条件下で3か月間保存し、保存前後の粘度、表面張力、電気伝導度の変化および沈澱物析出の有無を調べた。どの条件下で保存しても、物性変化、沈澱物の発生がなかったものを表では○とした。

## 【0048】5) ノズルの目詰まりテスト

	画像の色調	耐光性(褪色率%)	耐水性(褪色率%)	保存安定性	ノズル詰まり
実施例1	○	5.4	9.7	○	○
実施例2	○	1.9	10.5	○	○
実施例3	○	4.8	8.6	○	○
実施例4	○	3.5	11.6	○	○
実施例5	○	3.9	10.1	○	○
実施例6	○	2.4	11.2	○	○
比較例1	×	15.2	24.2	×	×
比較例2	○	24.2	38.9	○	○
比較例3	×	8.8	19.8	×	×

## 【0050】

【発明の効果】(1) 請求項1の発明においては、本発明の黒色水性インクは一般式(A)で表わされる染料、およびD50光源 $2^{\circ}$ 視野、透過光路長10mmの測定条件下における顔料濃度0.005重量%顔料分散液の透過色のCIE1976L\*a\*b\*表色系色相角Hが $0\sim135^{\circ}$ 及び $315\sim360^{\circ}$ である顔料から選ばれた少なくとも一つ以上の顔料を含有しており、従来の黒色水性インクに比較して黒色調が優れ、かつ耐光性、耐水性にも優れる。また、前記のインク組成物はインクジェットプリンタ用インクとして用いた際の吐出安定性、保存安定性も良好である。

【0051】(2) 請求項2においては、本発明の黒色水性インクは一般式(A)で表わされる染料とカーボンブラックまたは表面処理されたカーボンブラックを含有することにより、従来に比べ優れた黒色調、耐光性、耐水性をもち、尚且つインクの噴射特性を劣化させることがない。

【0052】(3) 請求項3においては、本発明の黒色水性インクはインク組成物中の一般式(A)で表わされる染料とカーボンブラックの重量比が $50:1\sim2:1$ の範囲とすることにより、インクの噴射特性を損ねることなく画像の黒色調を改善することができる。

【0053】(4) 請求項4においては、本発明の黒色水性インクは、一般式(A)で表わされる染料とC.I. ピグメントレッド22、53:1、48:1、104、C.I. ピグメントオレンジ5、13、16、38から選ばれる少なくとも一つの顔料を含有することにより、従来に比べ優れた黒色調、耐光性、耐水性をもち、尚且つインクの噴射特性を劣化させることがない。

【0054】(5) 請求項5においては、本発明の黒

1)で印字した後、印字休止したままで、 $20^{\circ}\text{C}$ 、65%RHの環境下で2か月間放置し、放置後再び正常な印字が可能か否かを調べた。1つのインクサンプルについて3台のプリンターを使用し試験した。表には3台のプリンターとも正常に印字できた場合を○、3台中1台又は2台で正常印字ができなかった場合を×で示した。

## 【0049】

【表1】

色水性インクはインク組成物中の一般式(A)で表わされる染料とC.I. ピグメントレッド22、53:1、48:1、104、C.I. ピグメントオレンジ5、13、16、38から選ばれる少なくとも一つの顔料の重量比が $200:1\sim20:1$ の範囲とすることにより、インクの噴射特性を損ねることなく画像の黒色調を改善することができる。

【0055】(6) 請求項6においては、本発明の黒色水性インクは一般式(A)で表わされる染料と平均粒子径が $0.01\sim0.1\mu\text{m}$ である顔料を含有することにより、インクの噴射特性を損ねることなく画像の黒色調、耐水性、耐光性を改善することができる。

【0056】(7) 請求項7においては、本発明の黒色水性インクは、水に一般式(A)で表わされる染料を溶解した染料溶液に、顔料濃度0.005重量%顔料分散液の透過色のCIE1976L\*a\*b\*表色系色相角Hが $0\sim135^{\circ}$ 及び $315\sim360^{\circ}$ である顔料から選ばれた少なくとも一つ以上の顔料を分散して水性インクを製造することにより、インクの噴射特性、保存安定性を損ねることなく画像の黒色調、耐水性、耐光性を改善することができる。

【0057】(8) 請求項8においては、本発明の黒色水性インクは、水に一般式(A)で表わされる染料を溶解した染料溶液と、顔料濃度0.005重量%顔料分散液の透過色のCIE1976L\*a\*b\*表色系色相角Hが $0\sim135^{\circ}$ 及び $315\sim360^{\circ}$ である顔料から選ばれた少なくとも一つ以上の顔料を水に分散した顔料分散液を混合した後、さらに再分散して水性インクを製造することにより、インクの噴射特性、保存安定性を損ねることなく画像の黒色調、耐水性、耐光性を改善することができる。



フロントページの続き

(72)発明者 金子 哲也

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 後藤 明彦

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 村上 格二

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式  
会社リコー内

F ターム(参考) 4J039 BA04 BA29 BC05 BC07 BC12  
BC16 BC19 BC33 BC36 BC42  
BC47 BC54 BC56 BC73 BC77  
BC79 BE01 BE02 CA06 DA02  
DA08 EA15 EA19 EA21 EA35  
EA38 EA41 EA42 EA44 EA47  
GA24